

## Polymères organoborés de hautes Tg basés sur des réactions réversibles dynamiques.

[Juliette BRUNET](#)<sup>1</sup>, [Emmanuel LACÔTE](#)<sup>2</sup>, [Fabrice BRUNEL](#)<sup>1</sup>, [Damien MONTARNAL](#)<sup>1</sup>, [Jean RAYNAUD](#)<sup>1</sup>

*Laboratoire de Chimie, Catalyse, Polymères et Procédés (C2P2, UMR 5265), Université de Lyon 1*

Au cours des dernières années, les polymères organoborés ont été un domaine de recherche en pleine expansion en raison des propriétés intéressantes liées à la nature déficitaire en électrons du bore.<sup>1</sup> Récemment, Nicolaÿ, Leibler et ses collaborateurs ont présenté de fascinants « vitrimères » réticulés par des liaisons esters boroniques réversibles.<sup>2</sup> Afin d'approfondir la compréhension de ce phénomène, notre travail s'est concentré sur le polystyrène fonctionnalisé avec des groupes borés pendants. A partir des méthodes de Jäkle sur la formation de polymères organoborés,<sup>3</sup> du poly(4-vinylphenylboronic, pinacol ester) de haute masse molaire a été synthétisé par polymérisation radicalaire.

En utilisant la calorimétrie différentielle à balayage (DSC), nous avons observé des caractéristiques thermomécaniques surprenantes avec une température de transition vitreuse initiale (T<sub>g</sub>) d'environ 80°C qui augmente rapidement jusqu'à 220°C après un événement exothermique. Ce comportement nous a incités à émettre l'hypothèse d'une réactivité des esters boroniques qui impliquerait une attaque nucléophile sur la lacune de bore induisant l'ouverture de ces esters et conférant au matériau réticulé une haute T<sub>g</sub>. Une fois le réseau formé, le polymère peut être resolubilisé dans des solvants apolaires et récupérer sa structure native cyclique favorisée par l'entropie. Par conséquent, le phénomène de pontage entre les chaînes de polymère semble être réversible. Nous présenterons une étude approfondie du mécanisme impliqué comprenant la rhéologie et les spectroscopies FTIR et RMN à l'état solide sur le polymère ainsi que la spectroscopie RMN et la rhéologie de molécules modèles fluorées.

Cette réactivité peut apporter un éclairage nouveau sur l'échange direct des esters boroniques récemment rapportés, et ouvrir la voie à une nouvelle classe de polymères organoborés dynamiques. Nous chercherons à fonctionnaliser ces polymères en tirant profit de la réactivité du bore et à transformer les groupes pendants en acides de Lewis encombrés. Ainsi, nous étudierons les interactions entre des paires de Lewis Frustrées et des petites molécules (comme le dioxyde de carbone) tout en les intégrant dans des matériaux polymères.

<sup>1</sup>F. Jäkle, *Chemical Reviews*. **2010**, *110*, 3985–4022.

<sup>2</sup>M. Röttger, T. Domenech, R. Van der Weegen, A. Breuillac, R. Nicolaÿ, L. Leibler, *Science*. **2017**, *356*, 62–65.

<sup>3</sup>Y. Qin, V. Sukul, D. Pagakos, C. Cui, F. Jäkle, *Macromolecules*. **2005**, *38*, 8987-8990.